Docket No. 252020US2SRD

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinsuke MATSUNO, et al. GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**: **Application No.** **Date Filed**

■ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	MONTH/DAY/YEAR
Japan	2003-113190	April 17, 2003
Japan	2003-336246	September 26, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

■ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak
Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　４月１７日

出願番号
Application Number: 特願２００３－１１３１９０

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００３－１１３１９０]

出願人
Applicant(s): 株式会社東芝

２００４年　２月１８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００４－３０１０４０１

【書類名】　特許願
【整理番号】　A000301322
【提出日】　平成15年 4月17日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　H01M 10/34
【発明の名称】　非水電解質二次電池
【請求項の数】　5
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
【氏名】　松野　真輔
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
【氏名】　河野　龍興
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地　株式会社東芝横浜事業所内
【氏名】　沢　孝雄
【発明者】
【住所又は居所】　神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地　株式会社東芝研究開発センター内
【氏名】　高見　則雄
【特許出願人】
【識別番号】　000003078
【氏名又は名称】　株式会社　東芝

【代理人】

【識別番号】　100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】　鈴江　武彦

【電話番号】　03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】　100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】　河野　哲

【選任した代理人】

【識別番号】　100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】　中村　誠

【選任した代理人】

【識別番号】　100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】　蔵田　昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】　100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】　村松　貞男

【選任した代理人】

【識別番号】　100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】　橋本　良郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　011567

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項１】　正極と、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項２】　ＴｉＮｉＳｉ型結晶のｂ軸の格子定数は、４～５．５Åの範囲内であることを特徴とする請求項１記載の非水電解質二次電池。

【請求項３】　前記合金の構成元素にＳｎが含まれていることを特徴とする請求項１～２いずれか１項記載の非水電解質二次電池。

【請求項４】　前記合金は、下記（１）式で表わされる組成を有することを特徴とする請求項１～３いずれか１項記載の非水電解質二次電池。

$$(Ni_{1-(x+z)}Ln_xM_z)_ySn_{100-y} \quad (1)$$

但し、Ｌｎは結晶における原子半径が１．６×１０$^{-10}$ｍ以上、２．２×１０$^{-10}$ｍ以下の元素から選ばれる少なくとも１種類の元素であり、Ｍは、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｏ、Ｆｅ及びＮｂよりなる群から選択される少なくとも１種類の元素であり、ｘ、ｙ及びｚは、それぞれ、０．４≦ｘ＋ｚ≦０．７、４０≦ｙ≦８０、０≦ｚ≦０．２である。

【請求項５】　正極と、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近年、負極活物質として金属リチウムを用いた非水電解質電池が高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン（MnO_2）、フッ化炭素［$(CF_2)_n$］、塩化チオニル（$SOCl_2$）などを用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

さらに、近年ＶＴＲ、通信機器などの各種電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、リチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【０００３】

リチウム二次電池としては、金属リチウムを含む負極と、炭酸プロピレン（ＰＣ）、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、γ－ブチロラクトン（γ－ＢＬ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）などの非水溶媒中に$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$などのリチウム塩を溶解した非水電解液あるいはリチウム伝導性固体電解質と、リチウムとの間でトポケミカル反応をする化合物（例えば、TiS_2、MoS_2、V_2O_5、V_6O_{13}、MnO_2など）を正極活物質として含む正極とを備えるものが研究されている。

【０００４】

しかしながら、上述したリチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な原因は、負極に用いられる金属リチウムが充放電を繰り返すうちに微粉化し、反応活性なリチウムデンドライドとなって電池の安全性が損なわれるばかりか、電池の破損、短絡、熱暴走を引き起こす恐れがあるからである。そのうえ、リチウム金属の劣化により充放電効率が低下し、また、サイクル寿命が短くなるという問題点を有する。

【０００５】

このようなことから、金属リチウムの代わりに、リチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることが提案されている。近年、商品化されたリチウムイオン二次電池は、炭素質物を含む負極と$LiCoO_2$を含む正極と非水電解質とを備えるものである。このリチウムイオン二次電池においては、昨今の電子機器のさらなる小型化や長時間連続使用の要求により、単位体積当りの充放電容量をさらに向上させることが要望され、開発が進められているが、まだ十分でない。このため、高容量電池の実現には新しい負極材料の開発が必要である。

【０００６】

炭素質物よりも高容量が得られる負極材料として、アルミニウム（Ａｌ）、シ

リコン（Ｓｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、スズ（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、などの単体金属を用いることが提案されている。特に、Ｓｉを負極材料として用いると、単位重量（１ｇ）当り４２００ｍＡｈという高容量が得られる。しかしながら、これら単体金属からなる負極では、Ｌｉの吸蔵放出を繰り返すことにより、元素のミクロ的な微粉化が生じるため、高い充放電サイクル特性を得られない。

【０００７】

これらの問題を解決するために、リチウムと合金を形成しない元素Ｍ１（例えば、Ｎｉ、Ｖ、Ｔｉ、Ｃｒなど）とリチウムと合金を形成する元素Ｍ２とを含む合金を負極材料として用いることにより、充放電サイクル寿命の向上を図ることが行われている。また、サイクル特性の劣化の要因となる微粉化を抑制するために、例えばリチウムと活性な相（例えば、元素Ｍ２相）と不活性な相（例えば、元素Ｍ１相）をナノスケールで分散させることにより体積膨張を抑制させたり、あるいは、合金相全体をアモルファス化させるなどといった手法も行われている。

【０００８】

上述したいずれの負極材料においても、負極材料とリチウムの間で合金化反応が生じることにより負極材料にリチウムが吸蔵される。初回の充電反応の一例を下記（Ａ）式に示す。

【０００９】

$$M1_xM2_y + Li \rightarrow xM1 + LiM2_y \qquad (A)$$

初回の充放電反応後、２回目以降の充放電反応は、下記化１の（Ｂ）式に示す反応で進行する。

【００１０】

【化１】

$$xM1 + LiM2_y \Leftrightarrow Li + yM2 \qquad (B)$$

【００１１】

２回目以降の反応過程（Ｂ）が完全に可逆的に反応が進行しないため、合金内

部にＬｉが留まり、サイクルを繰り返していくうちにリチウム供給源がなくなり、その時点でサイクル不可能となる。なお、アモルファス合金においては、初期の段階では反応が円滑に進行するものの、サイクルを重ねると結晶化が進み、その段階でサイクル劣化が発生する。

【００１２】

また、充電時にリチウムとの合金化反応を生じる負極材料は、エチレンカーボネートのような非水溶媒を含む非水電解質との反応性が高く、負極材料中のリチウムと非水電解質との反応により負極表面にLi_2CO_3などの皮膜が形成されるため、充放電サイクル中における負極のクーロン効率が低下する。さらに、ＬｉCoO_2のような既にＬｉの量が限られている正極活物質を用いると、充放電サイクルが進行した際に供給源のＬｉが枯渇するため、明らかな容量劣化が観測される。

【００１３】

特開２００１－２５０５４１号公報（特許文献１）には、少なくとも２種の元素から構成される六方最密充填構造で、かつNi_2In型構造を有する合金を含む負極を備えた非水電解質二次電池が記載されている。この負極では、スズ、アルミニウムなどのリチウムと電気化学的に合金化反応する元素M^1がリチウムと合金化することにより充電がなされるため（段落［０００９］に記載）、充放電サイクルの進行に伴い、合金中にリチウムが蓄積され、充放電に寄与するリチウム量が減少する。そのうえ、この負極は、非水電解質との反応性が高いため、充放電サイクル中のクーロン効率が低い。従って、特許文献１に記載された二次電池では、長い充放電サイクル寿命を得られない。

【００１４】

【特許文献１】

特開２００１－２５０５４１号公報（特許請求の範囲、段落［０００９］、段落［００１３］～［００１５］）

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、充放電サイクル寿命と単位体積当りの放電容量の双方が優れている

非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る第１の非水電解質二次電池は、正極と、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【００１７】

本発明に係る第２の非水電解質二次電池は、正極と、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極と、非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【００１８】

【発明の実施の形態】

本発明に係る第１の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。

【００１９】

以下、負極、正極及び非水電解質層について説明する。

【００２０】

１）負極

合金組成がＬａＮｉＳｎである場合におけるＴｉＮｉＳｉ型結晶の単位胞（unit cell）の模式図を図１に示す。すなわち、斜線で表示された原子がＬａで、白ぬきの原子がＮｉで、網掛けで表示された原子がＳｎである。

【００２１】

合金は、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはＴｉＮｉＳｉ型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【００２２】

ＴｉＮｉＳｉ型結晶のｂ軸に相当する軸は、図１の奥行きの方向に平行な軸である。リチウムは、ｂ軸と垂直な方向から層間に挿入される。ｂ軸の格子定数は、４～５．５Åの範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によ

るものである。ｂ軸の格子定数を４Å未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、ｂ軸の格子定数が５．５Åを超えると、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶相を得られない可能性がある。ｂ軸の格子定数のより好ましい範囲は、４．２～５．３Åである。

【００２３】

合金を構成する元素にＳｎが含まれていると、二次電池の単位体積当りの放電容量をより高くすることができるため、望ましい。さらに、合金がＳｎと併せて、結晶における原子半径が１．６×１０$^{-10}$ｍ以上、２．２×１０$^{-10}$ｍ以下の元素から選ばれる少なくとも１種類の元素Ｌｎを含んでいると、リチウムの吸蔵・放出反応をより円滑にすることができると共に、結晶の安定性を高くし、ｂ軸の格子定数を４～５．５Åにすることができる。

【００２４】

合金は、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶相を含むものであれば組成は特に限定されないが、下記（１）式で表わされる組成を有することが望ましい。

【００２５】

$$(Ni_{1-(x+z)}Ln_xM_z)_ySn_{100-y} \qquad (1)$$

但し、Ｌｎは結晶における原子半径が１．６×１０$^{-10}$ｍ以上、２．２×１０$^{-10}$ｍ以下の元素から選ばれる少なくとも１種類の元素であり、Ｍは、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｏ、Ｆｅ及びＮｂよりなる群から選択される少なくとも１種類の元素であり、ｘ、ｙ及びｚは、それぞれ、０．４≦ｘ＋ｚ≦０．７、４０≦ｙ≦８０、０≦ｚ≦０．２である。

【００２６】

結晶における原子半径が１．６×１０$^{-10}$ｍ以上、２．２×１０$^{-10}$ｍ以下の元素から選ばれる少なくとも１種類の元素をＬｎとして用いることにより、結晶の層間にリチウムイオンが容易に挿入するようになる。Ｌｎとして２．２×１０$^{-10}$ｍを超えるか、あるいは１．６×１０$^{-10}$ｍ未満の元素を用いると、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を維持することが困難あるいは層間にリチウムイオンが挿入しなくなる可能性がある。

【００２７】

元素Ｌｎのうち好ましい元素としては、Ｌａ（原子半径は１．８８×１０$^{-10}$ｍ）、Ｃｅ（原子半径は１．８３×１０$^{-10}$ｍ）、Ｐｒ（原子半径は１．８３×１０$^{-10}$ｍ）、Ｎｄ（原子半径は１．８２×１０$^{-10}$ｍ）、Ｐｍ（原子半径は１．８０×１０$^{-10}$ｍ）、Ｓｍ（原子半径は１．７９×１０$^{-10}$ｍ）、Ｍｇ（原子半径は１．６０×１０$^{-10}$ｍ）、Ｃａ（原子半径は１．９７×１０$^{-10}$ｍ）、Ｓｒ（原子半径は２．１５×１０$^{-10}$ｍ）、Ｂａ（原子半径は２．１８×１０$^{-10}$ｍ）、Ｙ（原子半径は１．８２×１０$^{-10}$ｍ）、Ｚｒ（原子半径は１．６２×１０$^{-10}$ｍ）、Ｈｆ（原子半径は１．６０×１０$^{-10}$ｍ）等を挙げることができる。

【００２８】

元素Ｌｎと元素Ｍの合計原子比（ｘ＋ｚ）を０．４未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になり、高い充電容量を得られない恐れがある。一方、合計原子比（ｘ＋ｚ）が０．７を超えると、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造以外に大量にリチウムと合金化反応をする相（例えば、ＬｎＳｎ相）が生成するため、充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。合計原子比（ｘ＋ｚ）のより好ましい範囲は、０．４５～０．６５である。

【００２９】

また、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｏ、Ｆｅ及びＮｂよりなる群から選択される少なくとも１種類の元素Ｍを合金中に含有させることができる。これらの元素を少なくとも１種類含有させることで、結晶構造を安定化させ、充放電サイクル寿命を高めることができる。但し、元素Ｍの添加量ｚが０．２を超えると、逆に結晶構造が維持できなくなり、充放電容量の減少あるいは、充放電サイクル寿命を悪くする原因となる恐れがある。元素Ｍのより好ましい範囲は、０～０．１５である。

【００３０】

Ｎｉと元素Ｌｎと元素Ｍの合計原子比ｙを前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。合計原子比ｙを４０未満にすると、Ｓｎ単相が析出するため、微粉化の進行が速くなって充放電サイクル寿命が短くなる恐れがある。一方、合計原子比ｙが８０を超えると、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造をとらずにリチウムと全く不活性なNi_3Sn_2相などが主相となるため、充放電サイクル特性もしくは充放電容量が低下する可能性がある。合計原子比ｙのより好まし

い範囲は、４５～７５である。

【００３１】

ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金では、結晶構造に局所的な歪みを持たせたり、合金のフェルミレベルを変化させるために、構成元素の一部を他の元素で置換しても良い。

【００３２】

ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金は、例えば、超急冷法で作製される。ここで、超急冷法とは、予め量りとった各素材を不活性雰囲気中にてるつぼ内で溶解させた後、高速回転する冷却体上に合金溶湯を射出し、板厚１０～５０μｍのフレーク状試料を得るものである。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施すことができる。

【００３３】

負極は、例えば、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極活物質、導電剤及び結着剤からなる負極合剤を適当な溶媒に懸濁させて混合し、塗液としたものを集電体の片面もしくは両面に塗布し、乾燥することにより作製される。

【００３４】

また、負極活物質として、アルカリ金属の吸蔵能の高い炭素材料を添加し、前述した合金と、この炭素材料との混合物とすることで、リチウムのようなアルカリ金属の吸蔵量を向上させることができる。このような負極活物質に用いる炭素材料としては黒鉛系の炭素材料が好ましく、より具体的にはメソフェーズピッチカーボンファイバー（ＭＣＦ）などが好ましい。

【００３５】

さらに、負極には使用される導電剤としては、通常炭素材料が使用される。前述した負極活物質に用いる炭素材料として、アルカリ金属の吸蔵性と導電性との両特性の高いものがあれば、負極活物質として用いる前述の炭素材料を導電剤と兼用させることが可能であるが、例示したメソフェーズピッチカーボンファイバーなどのアルカリ金属吸蔵性の高い黒鉛のみでは導電性が低くなるため、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等の炭素材料を導電剤として併用することが好ましい。

【００３６】

結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。

【００３７】

前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質７０～９５重量%、導電剤０～２５重量%、結着剤２～１０重量%の範囲にすることが好ましい。

【００３８】

前記集電体は、導電性材料であれば特に制限されることなく使用できる。例えば銅、ステンレス、あるいはニッケルからなる箔、メッシュ、パンチドメタル、ラスメタルなどを用いることができる。

【００３９】

２）正極

正極は、集電体と、集電体の片面あるいは両面に担持される正極活物質含有層とを含む。

【００４０】

この正極は、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、得られた懸濁物を例えばアルミニウム箔などの集電体表面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより作製される。

【００４１】

正極活物質は、電池の放電時にアルカリ金属を吸蔵し、充電時にアルカリ金属を放出できるものであれば特に限定されずに使用できる。

【００４２】

種々の酸化物、硫化物が挙げられ、例えば、二酸化マンガン（MnO_2）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば$LiMn_2O_4$または$LiMnO_2$）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば$LiNiO_2$）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば$LiCoO_2$）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば$LiNi_{1-x}Co_xO_2$）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば$LiMn_xCo_{1-x}O_2$）、バナジウム酸化物（例えばV_2O_5）などが挙げられる。

また、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料も挙げられる。

【００４３】

より好ましい正極活物質は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物（例えば$LiMn_2O_4$）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば$LiNiO_2$）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば$LiCoO_2$）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば$LiMn_xCo_{1-x}O_2$）などが挙げられる。

【００４４】

集電体としては、導電性材料であれば特に制限されること無く使用できるが、特に正極用の集電体としては電池反応時に酸化されにくい材料を使用することが好ましく、例えばアルミニウム、ステンレス、チタンなどを使用すればよい。

【００４５】

導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【００４６】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

【００４７】

前記正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質８０～９５ｗｔ％、導電剤３～２０ｗｔ％、結着剤２～７ｗｔ％の範囲にすることが好ましい。

【００４８】

３）非水電解質層

非水電解質層は、正極および負極の間でのイオン伝導性を付与するものである。

【００４９】

非水電解質層には、非水溶媒中に電解質を溶解した非水電解液を多孔質材料からなるセパレータに保持したものを使用することができる。

【００５０】

セパレータは非水電解液を保持すると共に、正極および負極間を絶縁するためのものであり、絶縁性の材料からなり、正極と負極間のイオン移動を可能とする細孔を有するものであれば特に限定されずに使用でき、具体的には合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムなどを挙げることができる。

【００５１】

非水溶媒は、エチレンカーボネート（ＥＣ）やプロピレンカーボネート（ＰＣ）などの環状カーボネートや、これらの環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることができる。

【００５２】

前記低粘度の非水溶媒としては、例えば、鎖状カーボネート（例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど）、γ－ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフランなど）、鎖状エーテル（例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンなど）が挙げられる。

【００５３】

電解質としては、リチウム塩が使用される。具体的には、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）、六フッ化ヒ素リチウム（ＬｉＡｓＦ$_6$）、過塩素酸リチウム（ＬｉＣｌＯ$_4$）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$）などが挙げられる。とくに、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）が好ましい例として挙げられる。

【００５４】

電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、０．５～２モル／Ｌとすることが好ましい。

【００５５】

また、非水電解質層には、高分子材料中に非水電解液を含有させたゲル状体を使用することも可能であり、ゲル状体単独で形成された電解質層を正極と負極と

の間に配置してもよいし、ゲル状体をセパレータ中に形成した電解質層を正極と負極との間に配置しても良い。

【００５６】

ゲル状体を調製するのに使用される高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＣＯ）などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。

【００５７】

また、電解質を高分子材料に溶解し、固体化した固体高分子電解質を非水電解質層として使用することも可能である。固体高分子電解質を作製するのに使用する高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）などの単量体の重合体または他の単量体との共重合体が挙げられる。また、無機固体電解質を非水電解質層として使用することが可能である。無機固体電解質としては、リチウムを含有したセラミック材料などを挙げることができる。具体的には、Li_3N、$Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$、$LiI-Li_2S-SiS_2$ガラスなどが挙げられる。

【００５８】

以上説明した本発明に係る第1の非水電解質二次電池は、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充電時に結晶の層間にリチウムイオンが挿入した際にリチウムとの合金化反応が生じず、また、挿入したリチウムイオンは放電時に結晶の層間から放出される。従って、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができるため、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができ、また、Ｌｉ挿入時の体積膨張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができる。さらに、負極と非水電解質との反応を抑制することができる。その結果、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。

【００５９】

また、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金のｂ軸の格子定数を４～５．５

Åの範囲内にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。

【００６０】

ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金の組成を前述した（１）式で表されるものにすることによって、合金密度を平均７．８ｇ／ｃｍ^3と高くすることができるため、単位体積当りの容量をより高くすることができ、体積当りの容量と充放電サイクル特性に優れる二次電池を実現することができる。

【００６１】

次いで、本発明に係る第２の非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。この非水電解質二次電池は、正極と、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される非水電解質層とを具備する。正極及び非水電解質層には、前述した第１の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものを使用することができる。負極について説明する。

【００６２】

合金組成がＬａＮｉＳｎである場合におけるＺｒＢｅＳｉ型結晶の単位胞（unit cell）の模式図を図２に示す。すなわち、斜線で表示された原子がＬａで、白ぬきの原子がＮｉで、網掛けで表示された原子がＳｎである。

【００６３】

合金は、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶相からなる単相合金でも良いし、あるいはＺｒＢｅＳｉ型の結晶相以外の相を含んでいても良い。

【００６４】

ＺｒＢｅＳｉ型結晶のａ軸に相当する軸は、図２の奥行きの方向に平行な軸である。リチウムは、ａ軸と垂直な方向から層間に挿入される。ａ軸の格子定数は、４～５．５Åの範囲内であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。ａ軸の格子定数を４Å未満にすると、結晶の層間へのリチウムイオンの挿入が困難になる恐れがある。一方、ａ軸の格子定数が５．５Åを超えると、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶相を得られない可能性がある。ａ軸の格子定数のより好ましい範囲は、４．２～５．３Åである。

【００６５】

ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金は、例えば、高周波溶解法で作製される。高周波溶解法では、鋳造する際に回転する冷却板上に溶湯を流し込めば良く、堆積する厚さを溶湯供給量と冷却板の移動速度で調整し、冷却速度を制御できる。得られた試料には、組織や組成の均質化を図るために熱処理を施す。

【００６６】

負極の作製は、前述した第１の非水電解質二次電池において説明したのと同様な方法で行うことができる。

【００６７】

以上説明した本発明に係る第２の非水電解質二次電池は、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極を備えており、この合金では、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じさせることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることができる。その結果、リチウムの挿入・放出反応の可逆性を高くすることができ、また、Ｌｉ挿入時の体積膨張を小さくすることができるために結晶の安定性を高くすることができ、さらには負極と非水電解質との反応を抑制することができる。従って、充放電サイクル中のクーロン効率を高くすることができるため、高い充放電サイクル特性を実現することができる。

【００６８】

また、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金のａ軸の格子定数を４～５．５Åの範囲内にすることによって、リチウムの吸蔵・放出反応をよりスムーズに生じさせることができるため、充放電サイクル特性をさらに向上することができる。

【００６９】

ＴｉＮｉＳｉ型、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造を有する合金によると、充放電時、リチウムとの合金化反応を生じさせることなく結晶の層間にリチウムを挿入・放出させることが可能であるのは、以下に説明することによるものであると推測される。

【００７０】

特開２００１－２５０５４１号公報（特許文献１）にも述べられている（段落

［０００９］）が、Ni_2In型では異なる元素Ｍ１とＭ２とが同じ層を構成する平面状で交互に存在することにより、リチウムとの合金化反応によって引き起こされるＭ１原子の凝集が抑制され、構造が安定化されて良好となる。一方、本発明で用いる合金が持つＴｉＮｉＳｉ型、ＺｒＢｅＳｉ型の結晶構造は、Ｌｎ以外から構成される２種類の元素が交互に結合してグラファイトのような六因環を形成することを特徴としている。この時、形成された六因環に対して垂直な方向にリチウムイオンとの電子の授受が可能な電子軌道が存在し、かつ隣合わさった元素同士の結合がNi_2In型よりも安定化しているため、合金化反応ではなく、インターカレーション反応が起こり得ると考えられる。

【００７１】

本発明に係る第１、第２の非水電解質二次電池は、円筒形、角形、薄型等の種々の形態に適用することができる。そのうちの円筒形非水電解質二次電池の一例を図３に、薄型非水電解質二次電池の一例を図４に示す。

【００７２】

例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器１内の底部には、絶縁体２が配置されている。電極群３は、前記容器１内に収納されている。前記電極群３は、正極４と負極６をその間にセパレータ５を介在して渦巻き状に捲回することにより作製される。

【００７３】

前記容器１内には、非水電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙７は、前記容器１内の前記電極群３の上方に配置されている。絶縁封口板８は、前記容器１の上部開口部にかしめ加工により固定されている。正極端子９は、前記絶縁封口板８の中央に嵌合されている。正極リード１０の一端は、前記正極４に、他端は前記正極端子９にそれぞれ接続されている。前記負極６は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器１に接続されている。

【００７４】

図４に示すように、扁平型の電極群１１は、正極１２と負極１３をその間にセパレータ１４を介在させて扁平形状にした構造を有する。帯状の正極端子１５は、正極１２に電気的に接続されている。一方、帯状の負極端子１６は、負極１３

に電気的に接続されている。この電極群１１は、ラミネートフィルム製容器１７内に正極端子１５と負極端子１６の端部を容器１７から延出させた状態で収納されている。ラミネートフィルム製容器１７は、ヒートシールにより封止がなされている。

【００７５】

なお、容器内に収納される電極群は、図３に示すような渦巻形と図４に示すような偏平形状に限らず、正極、セパレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【００７６】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【００７７】

（実施例１～１６）

＜正極の作製＞

まず、正極活物質のリチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）粉末９１重量％に、アセチレンブラック２．５重量％、グラファイト３重量％、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）３．５重量％及びＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）溶液を加えて混合し、厚さ１５μｍのアルミニウム箔の集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより電極密度３．０ｇ／ｃｍ^3の正極を作製した。

【００７８】

＜負極の作製＞

下記表１に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて水冷円盤鋳型上に厚さ約１０ｍｍで一度鋳造後、さらに高周波溶解を行い、得られた溶湯を４０ｍ／ｓの速度で回転する冷却ロール上に射出することにより、板厚１０～３０μｍのフレーク状の金属間化合物を作製し、負極活物質を得た。

【００７９】

その後、この金属間化合物の粉末８５重量％に、導電剤としてのグラファイト５重量％、同じく導電剤としてのアセチレンブラック３重量％、ＰＶｄＦ７重量％及びＮＭＰ溶液を加えて混合し、厚さ１１μｍの銅箔からなる集電体に塗布し

、乾燥し、プレスすることにより負極を作製した。

【００８０】

＜電極群の作製＞

前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、及び前記セパレータをそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【００８１】

＜非水電解液の調整＞

さらに、エチレンカーボネート（ＥＣ）とメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）の混合溶媒に（混合体積比率１：２）に六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１モル／Ｌ溶解して非水電解液を調製した。

【００８２】

前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図１に示す円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【００８３】

（実施例１７）

下記表１に示す組成比率で所定量の元素を混合し、高周波溶解にて鋳造後、９００℃、６時間不活性雰囲気中で熱処理を施すことにより得られた金属間化合物を負極活物質として用いること以外は、前述した実施例１で説明したのと同様な構成の円筒形非水電解質二次電池を組み立てた。

【００８４】

実施例１～１７の二次電池で用いられる金属間化合物をＸ線回折法によって解析したところ、実施例１～１６の金属間化合物がＴｉＮｉＳｉ型の結晶相を含むこと、実施例１７の金属間化合物がＺｒＢｅＳｉ型の結晶相を含むことを確認した。また、ＴｉＮｉＳｉ型結晶のｂ軸の格子定数と、ＺｒＢｅＳｉ型結晶のａ軸の格子定数をＸ線回折パターンから求め、その結果を下記表１に示す。

【００８５】

（比較例１）

負極活物質として、平均粒径１０μｍのＳｉ粉末を使用したこと以外は、前述

した実施例１で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【００８６】

（比較例２）

負極活物質として、３２５０℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（平均繊維径１０μｍ、平均繊維長２５μｍ、平均面間隔ｄ（００２）が０．３３５５ｎｍ、ＢＥＴ法による比表面積が３ｍ^2／ｇ）を使用したこと以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【００８７】

（比較例３）

負極活物質としてＬｉＳｎ合金を用いること以外は、実施例１で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【００８８】

（比較例４）

六方最密充填構造で、かつＮｉ$_2$Ｉｎ型構造を有するＦｅＳｎ$_2$合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例１で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【００８９】

（比較例５）

六方最密充填構造で、かつＮｉ$_2$Ｉｎ型構造を有するＢｅＳｉＺｒ合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例１で説明したのと同様にして円筒形非水電解質二次電池を製造した。

【００９０】

（比較例６）

六方最密充填構造を有するＣｏＳｎ合金をロール急冷法により作製し、この合金を負極活物質として用いること以外は、実施例１で説明したのと同様にして円筒型非水電解質二次電池を製造した。

【００９１】

実施例１～１７及び比較例１～６の二次電池について、２０℃にて充電電流１．５Ａで４．２Ｖまで２時間かけて充電した後、２．７Ｖまで１．５Ａで放電す

る充放電サイクルを繰り返し、１サイクル目の単位体積当りの放電容量（ｍＡｈ／ｃｃ）と１００サイクル目の容量維持率（１サイクル目の放電容量を１００％とする）を測定し、その結果を下記表１～表２に示す。

【００９２】

【表１】

表1

	負極活物質の組成	結晶構造	格子定数（Å）	体積当りの放電容量 (mAh/cc)	100サイクル目容量維持率 (%)
実施例１	$(La_{0.4}Ni_{0.6})_{40}Sn_{60}$	TiNiSi型	4.52	1680	84.3
実施例２	$(La_{0.4}Ni_{0.6})_{80}Sn_{20}$	TiNiSi型	4.37	985	85.3
実施例３	$(La_{0.7}Ni_{0.3})_{40}Sn_{60}$	TiNiSi型	4.94	2012	82.4
実施例４	$(La_{0.7}Ni_{0.3})_{80}Sn_{20}$	TiNiSi型	4.78	1822	86.2
実施例５	$(La_{0.54}Ni_{0.46})_{44}Sn_{56}$	TiNiSi型	4.73	1869	88.2
実施例６	$(Ba_{0.4}La_{0.2}Ni_{0.4})_{75}Sn_{25}$	TiNiSi型	5.46	1034	83.1
実施例７	$(Nd_{0.2}Ce_{0.2}Ni_{0.6})_{54}Sn_{46}$	TiNiSi型	4.62	1794	84.5
実施例８	$(Pr_{0.1}Y_{0.32}Ni_{0.58})_{72}Sn_{28}$	TiNiSi型	4.41	1012	93.5
実施例９	$(Mg_{0.53}Ni_{0.47})_{60}Sn_{40}$	TiNiSi型	4.03	1812	86.6
実施例１０	$(Pm_{0.2}Hf_{0.1}Sm_{0.1}Ni_{0.6})_{54}Sn_{46}$	TiNiSi型	4.88	1725	85.2
実施例１１	$(La_{0.4}Ba_{0.05}Ca_{0.05}Ni_{0.5})_{65}Sn_{35}$	TiNiSi型	5.13	1102	92.3
実施例１２	$(La_{0.57}Nb_{0.04}Ni_{0.39})_{43}Sn_{57}$	TiNiSi型	4.88	1821	94.5
実施例１３	$(La_{0.5}Co_{0.16}Ni_{0.34})_{44}Sn_{56}$	TiNiSi型	4.81	1692	96.1
実施例１４	$(La_{0.6}Fe_{0.01}Ni_{0.39})_{65}Sn_{35}$	TiNiSi型	4.52	1103	94.3
実施例１５	$(La_{0.5}Ti_{0.2}Ni_{0.3})_{44}Sn_{56}$	TiNiSi型	4.92	1854	91.3
実施例１６	$(La_{0.52}V_{0.02}Ti_{0.06}Ni_{0.4})_{42}Sn_{58}$	TiNiSi型	4.82	1911	92.5
実施例１７	$(La_{0.5}Ni_{0.5})_{66.7}Sn_{33.3}$	ZrBeSi型	4.65	1469.2	95.0

【００９３】

【表２】

表2

	負極活物質の組成	結晶構造	体積当りの放電容量 (mAh/cc)	100 サイクル目容量維持率 (%)
比較例 1	Si	—	9800	23
比較例 2	C	—	725.04	97
比較例 3	Li-Sn 合金		3254	12
比較例 4	$FeSn_2$	Ni_2In 型	1743	32
比較例 5	BeSiZr	Ni_2In 型	1320	54
比較例 6	CoSn	CoSn 型	2830	43

【００９４】

表１～表２から明らかなように、ＴｉＮｉＳｉ型またはＺｒＢｅＳｉ型の結晶

構造を有する金属間化合物を含む負極を備えた実施例１～１７の二次電池は、単位体積当りの放電容量が比較例２（炭素質物）に比較して高く、かつ１００サイクル目の容量維持率が比較例１、３～６に比較して高いことが理解できる。

【００９５】

$(La_{0.54}Ni_{0.46})_{44}Sn_{56}$金属間化合物を負極活物質に用いた実施例５の二次電池において初期の状態（充電前）、充電状態、放電状態の３種類の状態における負極活物質のＸ線回折パターンを図５に示す。この図５には、TiNiSi型に由来するピークを示している。また、図５に、ＬｉＳｎ合金を用いた比較例３の二次電池の充電状態での負極活物質のＸ線回折パターンを併記する。一方、図６に、ＣｏＳｎを負極活物質に用いた比較例６の二次電池において初期の状態（充電前・試験前）、充電状態、放電状態の３種類の状態における負極活物質のＸ線回折パターンを示す。また、図６に、ＬｉＳｎ合金を用いた比較例３の二次電池の充電状態での負極活物質のＸ線回折パターンを併記する。

【００９６】

図５に示すように、実施例５の二次電池では、充電後、約３９．８°の回折ピークが低角度側にシフトしていることから、ＴｉＮｉＳｉ型構造をもつ金属間化合物に対して明らかに充電時Ｌｉが挿入されていることがわかる。また、放電後の回折パターンに示す通り、シフトした回折ピークは、放電後に元のピーク位置に戻った。これは、格子の骨格構造が保持されつつ、今度は収縮したことを示している。

【００９７】

一方、図６に示すように、比較例６の二次電池では回折ピークがシフトすることはないが、充電後の回折パターンにＬｉとＳｎの合金化反応に由来する３８．３°付近のピークが観測された。放電後にはこの回折ピークは消失しているが、充放電時におけるＬｉＳｎ合金の発生は、合金活物質の激しい体積変化を招くことが知られており、活物質の微粉化によりサイクル劣化を招く要因になる。

【００９８】

つまり、実施例５の二次電池はリチウムの挿入・放出反応が可逆的に行われており、また、リチウムの挿入・放出反応に伴う金属間化合物の体積変化が小さいこ

とが理解できる。

【００９９】

実施例５の二次電池について充放電を５０サイクル繰り返しても、図７に示す通り、５０サイクル目の放電後と５１サイクル目の充電後のいずれの回折パターンにもＬｉとＳｎの合金化反応に由来する３８．３°付近のピークが観測されなかった。一方、比較例６の二次電池については図８に示す通り、１０サイクル繰り返した放電後の状態の回折パターンではＬｉとＳｎの合金化反応で観測される３８．３°付近にピークが観測されなかったが、５０サイクル繰り返した放電後の状態の回折パターンではそのピークがはっきりと観測された。これらの結果から、比較例６のように充電時にＬｉとＳｎの合金化反応が生じるものは、充放電を繰り返すことにより合金内部に不可逆容量としてＬｉが蓄積されるため、充放電サイクル寿命が短くなることが理解できる。

【０１００】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【０１０１】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、単位体積当りの放電容量が高く、かつ充放電サイクル寿命の長い非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　ＴｉＮｉＳｉ型結晶の単位胞（unit cell）の一例を示す模式図。

【図２】　ＺｒＢｅＳｉ型結晶の単位胞（unit cell）の一例を示す模式図。

【図３】　本発明に係わる非水電解質二次電池の一実施形態である円筒形非

水電解質二次電池を示す部分断面図。

【図４】　本発明に係わる非水電解質二次電池の別な実施形態である薄型非水電解質二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図５】　実施例５の非水電解質二次電池における初期状態、充電状態、放電状態の３種類の状態での負極活物質のＸ線回折パターンと比較例３の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質のＸ線回折パターンを示す特性図。

【図６】　比較例６の非水電解質二次電池における初期状態（試験前）、充電状態、放電状態の３種類の状態での負極活物質のＸ線回折パターンと比較例３の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質のＸ線回折パターンを示す特性図。

【図７】　実施例５の非水電解質二次電池における５０サイクル目の放電後と５１サイクル目の充電後の負極活物質のＸ線回折パターンと比較例３の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質のＸ線回折パターンを示す特性図。

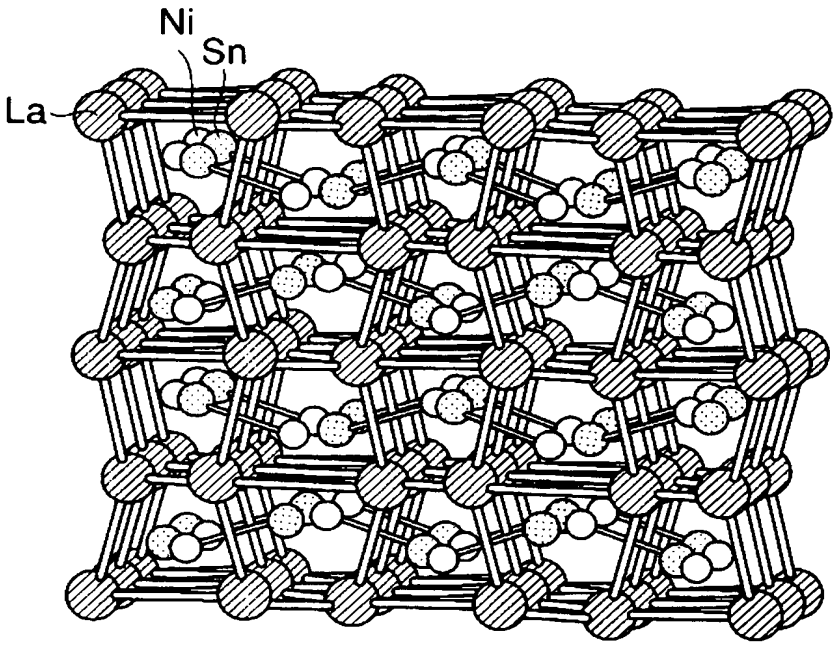
【図８】　比較例６の非水電解質二次電池における１０サイクル目と５０サイクル目の放電後の負極活物質のＸ線回折パターンと比較例３の非水電解質二次電池の充電状態での負極活物質のＸ線回折パターンを示す特性図。

【符号の説明】

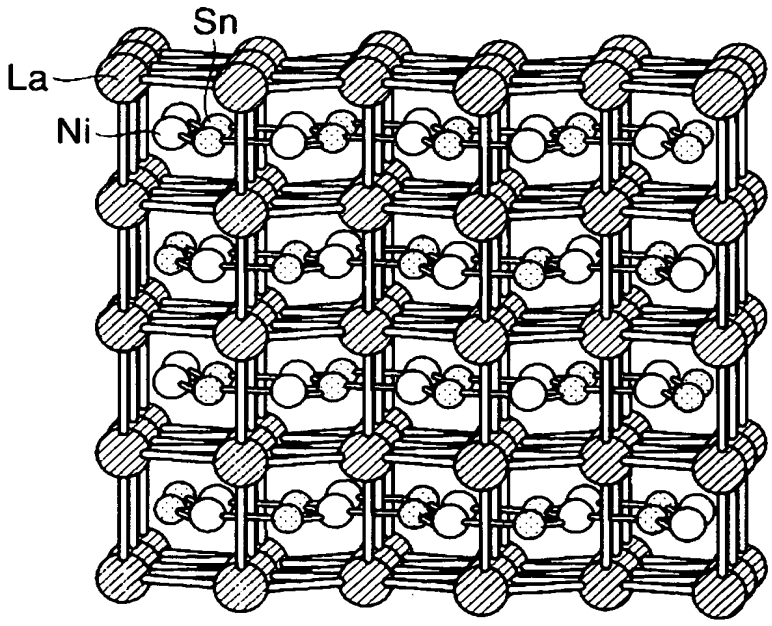
１…容器、３…電極群、４…正極、５…セパレータ、６…負極、８…封口板、１１…電極群、１２…正極、１３…負極、１４…セパレータ、１５…正極端子、１６…負極端子、１７…容器。

【書類名】　図面

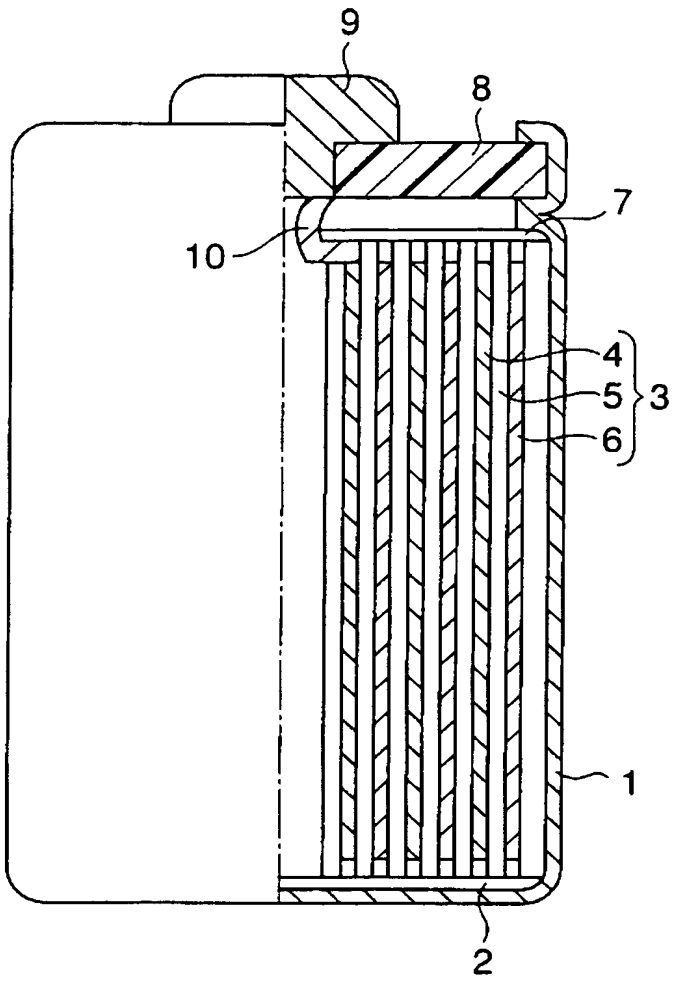
【図１】



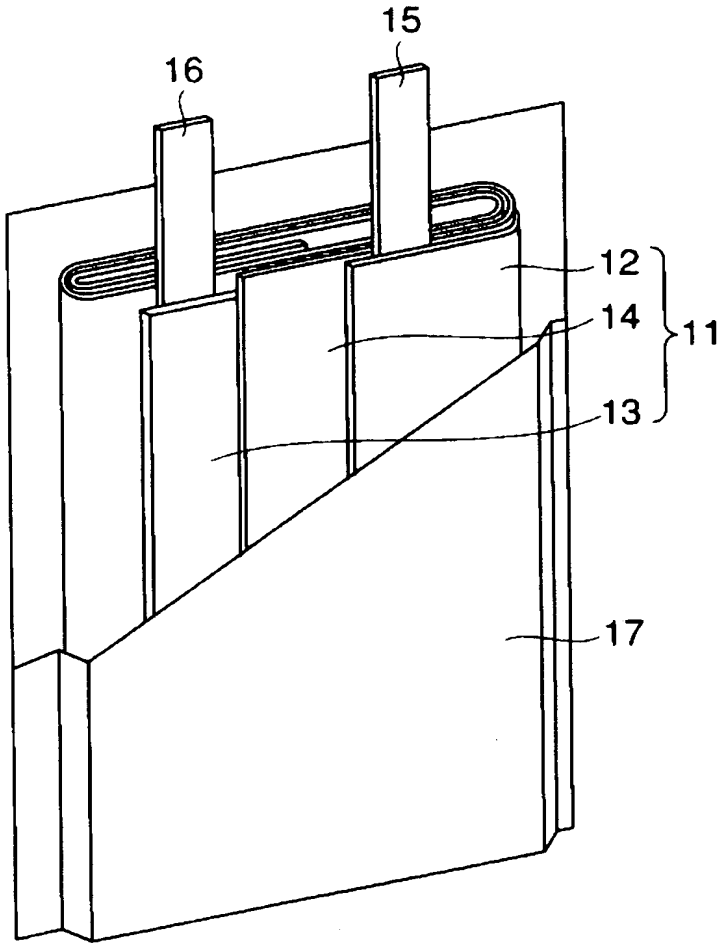
【図２】



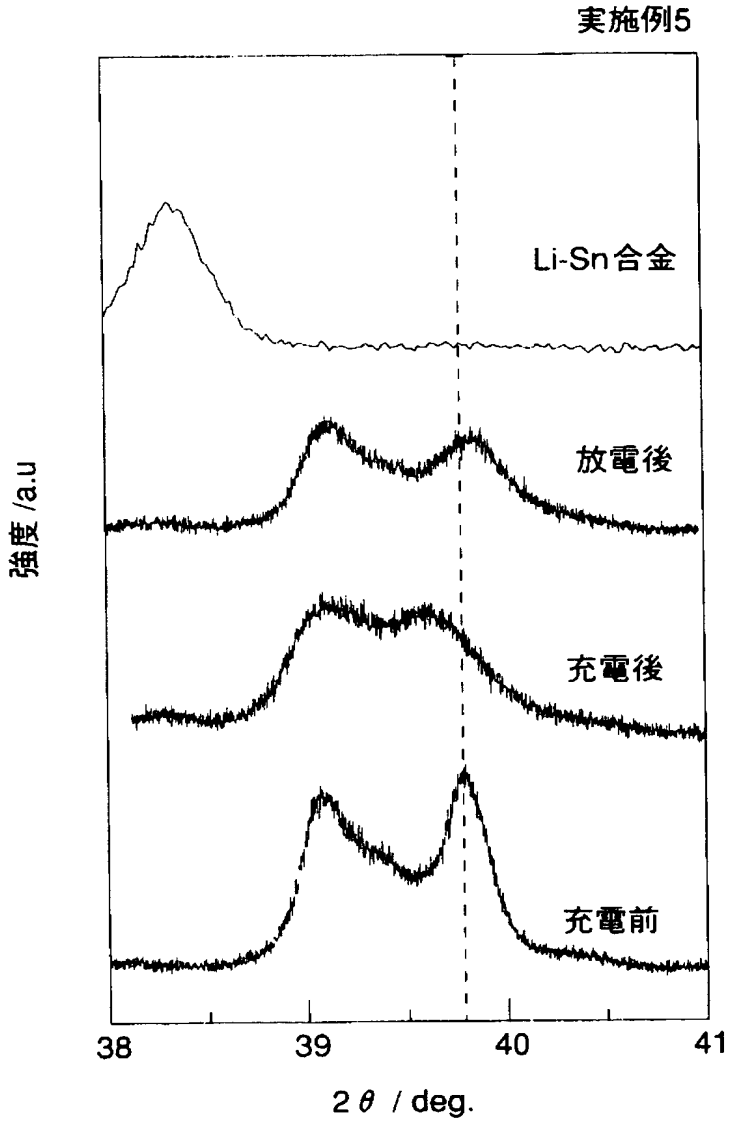
【図３】



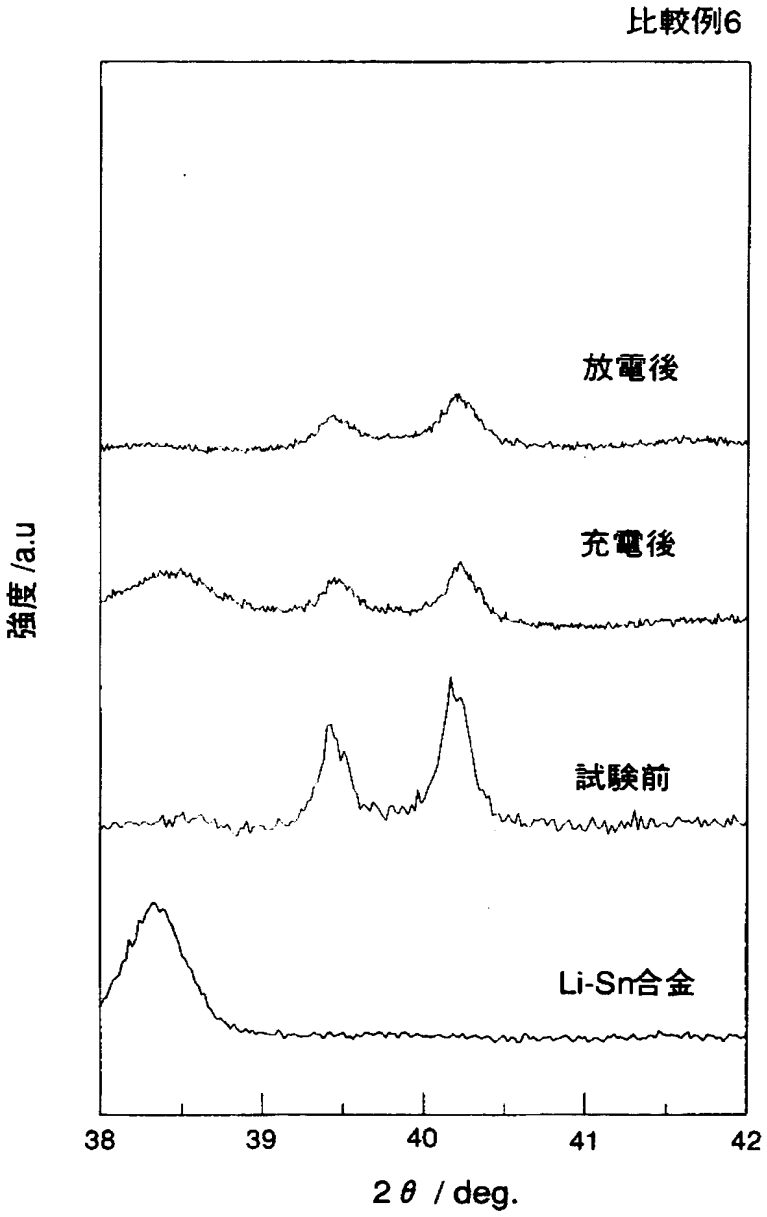
【図４】



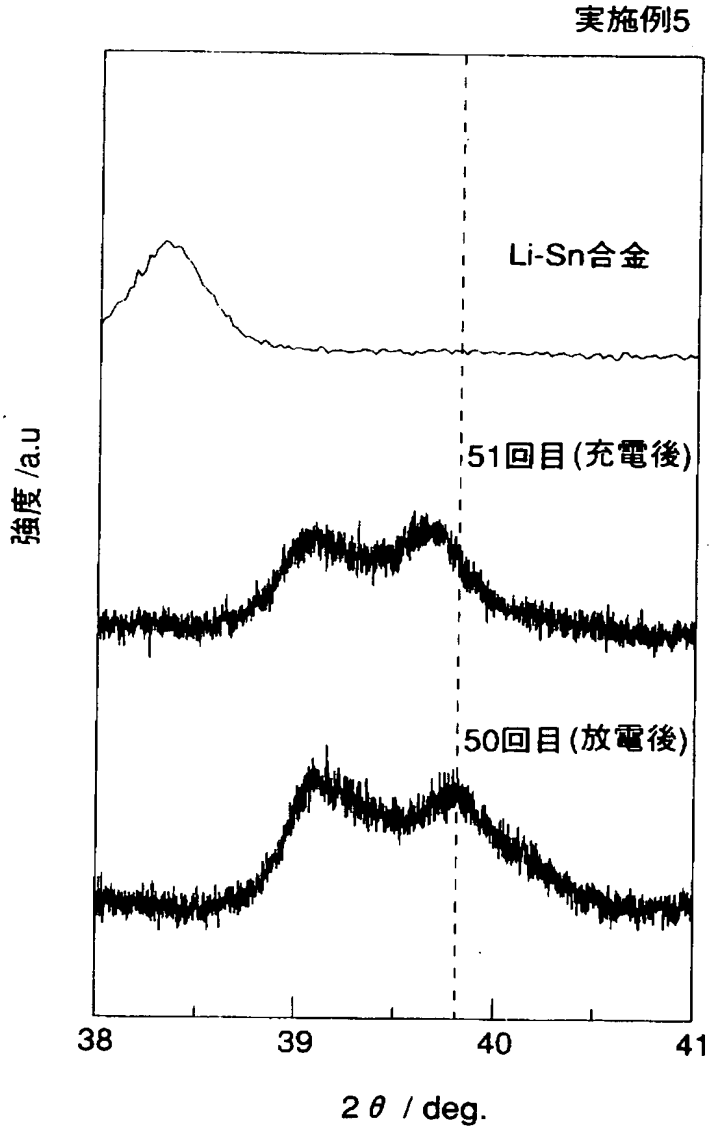
【図５】



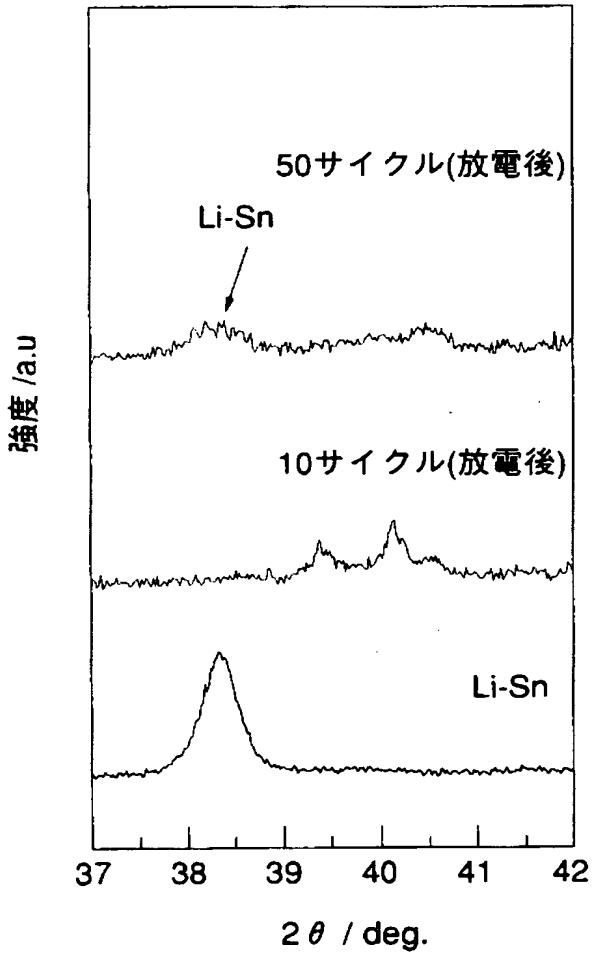
【図６】



【図７】



【図８】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　充放電サイクル寿命と単位体積当りの放電容量の双方が優れている非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】　正極４と、ＴｉＮｉＳｉ型の結晶構造を有する合金を含む負極６と、非水電解質とを具備する。

【選択図】　　図３

特願２００３－１１３１９０

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　［０００００３０７８］

１．変更年月日　２００１年　７月　２日
［変更理由］　住所変更
住　所　東京都港区芝浦一丁目１番１号
氏　名　株式会社東芝